

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-072266

(43)Date of publication of application : 12.03.2002

(51)Int.Cl.

G02F 1/37  
G02B 1/02  
G02F 1/03  
G02F 1/29  
G02F 1/355  
G02F 1/39

(21)Application number : 2000-255102

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE FOR  
MATERIALS SCIENCE  
FURUKAWA YASUNORI  
KITAMURA KENJI  
TAKEGAWA SHUNJI

(22)Date of filing : 25.08.2000

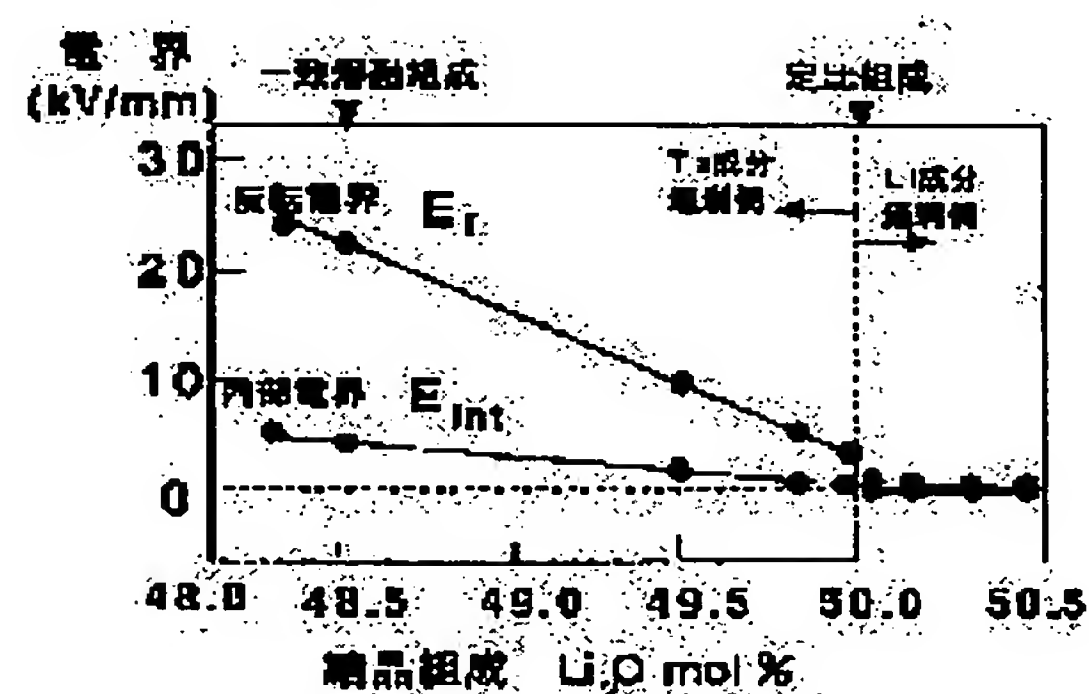
(72)Inventor : FURUKAWA YASUNORI  
KITAMURA KENJI  
TAKEGAWA SHUNJI

(54) OPTICAL FUNCTIONAL ELEMENT USING FERROELECTRIC POLARIZATION INVERSION  
OF LITHIUM TANTALATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical functional element in which the controllability of a polarization inversion structure is improved and the resistance against optical damage is further improved.

SOLUTION: The following optical elements (1) to (3) or the like can be realized by using a single crystal of lithium tantalate having nearly a stoichiometric composition with excess Li and 0.500 to 0.505 mole fraction of  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$  for the substrate. The elements are (1) an optical functional element which converts the wavelength of incident laser light having the wavelength in the visible to near IR region into shorter or longer wavelength by periodically reversing the polarization structure of the lithium tantalite single crystal, (2) an optical memory element or optical circuit element to record various kinds of information in the single crystal by forming polarization reversal in a minute region in the lithium tantalate single crystal in a single polarization state, and (3) an optical element which controls the laser light incident to the single crystal by using the electro-optical effect of the single crystal and which deviates, focuses or switches the light by using the large change in the refractive index in the reversal structure of the ferroelectric polarization of the lithium tantalite single crystal.







Growth 10, p276, 1971) に示された相図によると、L N 単結晶と同様に定比組成 (化学式論組成) とコングルエント組成 (一致熔融組成) は一致しないことは良く知られている。

【0 0 0 9】コングルエント組成のみが融液組成と結晶組成とが一致し、結晶全体にわたって均一組成の結晶を育成することが出来る組成であるため、現在、各種用途に製造、使用されている結晶は、全てLi2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.4830～0.4853のコングルエント組成の結晶である。

【0 0 1 0】特に、工業的な面から安価で大口径のL T 結晶を供給するためには、精密に管理されたコングルエント組成融液から育成することが重要であるため、組成に敏感な結晶のキュリー温度を、例えば、601℃に対して1℃以内に管理することで、L T 単結晶のコングルエント組成は結晶育成の全行程において、Li2O/(Ta2O5+Li2O)=0.4830～0.4853の間で精密に決められている。

【0 0 1 1】しかし、従来のコングルエント組成L T 単結晶はTa成分が過剰であるため、数%に達するTaイオンがLiイオンを置き換えているし (アンチサイト欠陥)、Liイオンサイトにも数%の空位欠陥をもたしている。この缺陷は表面弾性波素子応用としては深刻でないとしても、光機能素子応用には無視することはできない。

【0 0 1 2】このため、光機能素子応用への基板として、定比に近い組成を持つ結晶の開発が望まれていた。文献 (S. Miyazawa et al. J. Crystal Growth 10, p276, 1971) に示された相図からわかるように、Li 濃度が定比よりも高い組成の融液から定比に近い組成の結晶が析出できる。

【0 0 1 3】しかし、従来から大口径のL T 結晶を工業的に大量生産する手段として使用されているチョクラルスキー法を用いて定比組成結晶を育成しようとした場合には、結晶の析出に伴ってLi成分の過剰分が母体内に残されることになり、融液のLiとTaの組成比が徐々に変化するため、育成開始後すぐに融液組成比は共晶点に至ってしまう。このため、結晶の固化率はわずか1 0 %程度に制限され、析出した結晶の品質も光機能素子応用に使用できるものではない。

【0 0 1 4】本発明者らは、従来の市販されているコングルエント組成のL T 結晶と異なる新規物質として、コングルエント組成の不定比欠陥速度を大幅に低減したLi2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.495～0.50のTa過剰の定比組成に近いタンタル酸リチウム単結晶の発明をなし、特許出願した (特開平11-35393号公報)。また、この新規結晶に関して下記のように文献報告した。

【0 0 1 5】この不定比欠陥を低減して高品質結晶を開発する手段として、本発明者らは、原料を連続的に供給しながら育成する方法 (以後連続供給法と略記する) を提案した (例えば、Y. Furukawa et al. J. Crystal Growth 197, p889, 1999)。具体的には、育成融液のLi2O/

周期電極を反対面に一様電極を設けて、この電極を通じて数KV/mm程度のパルス電圧を印加することで厚さ1～2mmの近赤外域バルクOP0素子が比較的容易に作成できている。しかし、分極反転の均一化が困難であるために、素子作成は数少ない面積における分極反転構造の形成に限られ、大面积に亘り分極反転を形成できるまでには至っていない。

【0 0 2 1】さらに、本発明者らが先に発明したTa過剰の定比組成に近いL T 単結晶を基板に用いて結晶基板厚みが3mmのOP0素子の作成を検討した報告 (中村孝一朗他、第47回応用物理学学会学術講演会講演予稿集30p-20-3, 第3分冊, 1105頁, 2000年) によると、分極反転制御はより困難になり、これを基板に用いたバルクOP0素子は得られていない。

【0 0 2 2】

【発明が解決しようとする課題】強誘電体単結晶基板上に分極反転構造を用いた波長変換光機能素子を実現する上で最も重要な技術は、周期的分極反転構造を精度よく生成する技術である。OPM構造を用いた波長変換素子では、OPM条件の許容度が大変厳しいために、形成された素子の反転周期の不完全さがあると小型で高効率の素子を実現できなくなってしまう。分極反転形成方法として電圧印加法がよく知られており、一般的によく使用されているが、分極反転幅比を完全な1：1や1：3などに形成するのは非常に難しく、プロセスの再現性にも問題がある。

【0 0 2 3】例えば、電圧印加法ではzカットのL T 単結晶の片面に周期電極を反対面に一様電極を設けてこの電極を通じてパルス電圧を印加することで周期電極直下の部分をz軸方向に向けて分極反転させるが、反転分極幅と電極幅は必ずしも一致するとは限らず、その作製誤差も大きい。

【0 0 2 4】特に、分極反転部の幅方向の拡大は、再現性良く素子を作製する上で大きな問題とされていた。また、反対面のz軸方向に分極反転が形成される途中で、反転が途切れたり、分極反転幅がzカット結晶の両面と異なるなどの問題も発生し、これまで、理想的な形でのOPM素子の実現には至っていない。特に、従来のコングルエント組成L T 単結晶の場合には、分極反転に必要な印加電圧は20KV/mm以上と高電圧が必要とされるため、反転できる基板厚みも0.5mm以下と限られ、1mm以上のドーム径の高出力レーザ素子への応用はきわめて困難とされていた。

【0 0 2 5】これに対し、本発明者らが先に発明した、Ta過剰の定比組成に近いL T 単結晶を基板に用いることで、厚さ1～3mmの近赤外域バルクOP0素子の作成が検討されているが、分極反転の均一化が困難であるために、素子作成は数少ない面積における分極反転構造の形成に限られ、大面积に亘り分極反転を形成できるまでには至っていない。

【0 0 2 6】また、強誘電体単結晶の電気光学効果を利用した光変調素子や、L T 単結晶に形成されたレンズやプリズム状の分極反転構造を作製し、これを通過したレーザ光を電気光学効果を利用して偏向する光素子やシリンドリカルレンズ、ビームスキャナー、スイッチなど新しい光素子などを実現する上で重要なことは、小型で高効率の素子を作製することである。分極反転構造による屈折率の反転を形成した単結晶の電気光学効果を利用した光素子の性能は、レンズやプリズム状の分極反転構造の設計や分極反転構造の作製プロセスの精度、および材料の持つ電気光学定数の大ききで決定される。

【0 0 2 7】しかしながら、従来のコングルエント結晶基板を用いた場合には、QPM素子を作製するのと同じような自発分極の反転の制御が悪いという材料特性の問題が依然として残されているため、精度の良いレンズやプリズム状の分極反転構造の作製は実現されていないかつた。

【0 0 2 8】また、一致熔融組成L T 結晶は、L N 単結晶よりも耐光損傷性は大きいとされているが、使用する光の波長や強度によっては、それでも、まだ、耐光損傷性が十分ではない場合が多い。本発明者らは、Ta過剰の定比組成に近いL T 単結晶では、従来のコングルエント組成に較べると、波長532nmの緑色光レーザ照射に対して耐光損傷閾値が向上することを報告した (古川保典他、第60回応用物理学学会学術講演会講演予稿集2p-28-1, 第3分冊, 1001頁, 2000年) が、依然として、結晶毎に耐光損傷閾値は3桁以上もばらつきがあり、その原因は良く解明されていないかつた。

【0 0 2 9】このために、これまでに若干のTa過剰成分例 (Li2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.495～0.50)にある結晶では、安定して光損傷に強い結晶を提供するためには、Mgなどの添加物を加えることが必要であった。しかし、Mgを含んだL T 単結晶の生産において、Mg元素を結晶内に均一に分布させ、光学的品質を劣化させずに結晶を育成するためには、無添加結晶の場合に較べて結晶育成速度を遅くしなければならず、生産性が悪くなるという問題があった。また、Mg0を添加した定比組成に近いL T 単結晶は、耐光損傷性に優れるものの、分極反転の制御性がMg0濃度に依存するため、無添加の定比組成に近いL T 単結晶よりも分極反転構造を持つ光機能素子を再現性よく作成するのが難しくなるという新たな問題もでてきた。

【0 0 3 0】さらに、耐光損傷性は、使用する光が青色から紫外の短波長光域になると更に厳しい問題となる。従来のL T 単結晶の光損傷は、照射するレーザの波長が短くなると発生しやすくなり、波長が400nm近傍での耐光損傷閾値は、波長532nmでの耐光損傷閾値よりも2桁以上も低下することは短波長への光機能素子応用上大きな問題であった。

【0 0 3 1】このようなことから、不定比欠陥を全く含



まない完全なLiT単結晶を開発することが、これらの問題を決する手段として期待されるが、原料連続供給二重をつぼ法を用いても、結晶全体や結晶ロット間のばらつきなく完全結晶を育成することは難しく、歩留まりが低下し、バルクの結晶を工業的に生産することは達成されにくい。

【0032】一方、薄膜または0.5mm程度の厚みの定比組成結晶を開発手段としてコングルエント結晶基板上にLPE処理を加える方法、またはコングルエント結晶基板にVapor Transport Equilibration処理を加える方法は、結晶組成をより定比組成に近づけやすい方法として知られているが、これらの場合でも液相の組成やLPE温度、あるいはVTE処理温度により結晶組成は変動し、やはり、全く欠陥がない完全結晶を工業的に製造するには問題がある。

【0033】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記従来の問題を解決するため、ストイキメトリ組成のLiT結晶の特性究明を鋭意継続していたところ、Li過剰のストイキメトリ組成のLiT結晶が分極反転構造の制御性を向上し、さらに耐光損傷性を向上するという光機能素子として優れた特性を有することを見出した。

【0034】すなわち、本発明の光機能素子は、タンタル酸リチウム単結晶の分極構造を周期的に反転させ、可視から近赤外域の波長を持った入射レーザーの波長を短波長化あるいは長波長化させる光機能素子において、Li過剰のストイキオメトリ組成に近いLi2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.500～0.505であり、タンタル酸リチウム単結晶を基板に用いたことを特徴とする。

【0035】また、本発明の光機能素子は、単一分域状態にあるタンタル酸リチウム単結晶に微小領域で分極反転を形成し、分極反転させることで種々の情報を単結晶内に記録する光記憶素子あるいは光回路素子において、Li過剰のストイキオメトリ組成に近いLi2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.500～0.505でありタンタル酸リチウム単結晶を基板に用いたことを特徴とする。

【0036】また、本発明の光機能素子は、単結晶の電気光学効果を利用して単結晶内に入射されたレーザー光を制御する光素子であって、タンタル酸リチウム単結晶の強誘電分極を反転構造の大きな屈折率変化を利用して光の偏向、焦点、スイッチングを行う光素子において、Li過剰のストイキオメトリ組成に近いLi2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.500～0.505でありタンタル酸リチウム単結晶を基板に用いたことを特徴とする。

【0037】また、前記光機能素子においては、基板となるタンタル酸リチウム単結晶のキュリー温度が686～695℃の範囲であることが好ましい。

【0038】前記光機能素子においては、タンタル酸リチウム単結晶基板の分極反転に必要とする印加電圧が3KV/mm以下であることが好ましい。

存在によって、分極反転に必要な印加電圧と自発分極の関係を示すヒステリシス曲線は非対称的になり、しかも、分極反転には数十kV/mmの高電圧が必要とされることがわかった。さらに、結晶内部で欠陥が不均一に分布しており欠陥温度が高いような箇所では分極反転がピンニングされやすいために、電圧印加法を用いても精度よく分極反転することが技術的に困難であるということが明らかになった。

【0046】LiT単結晶では、キュリー温度より高温の常誘電相において、Li、Taイオンは電気的中性位置に配置しているが、キュリー温度以下の強誘電相では、LiおよびTaイオンが<sub>r2</sub>もしくは-r2方向に少しずれる。このイオンのずれの方向によってドメインの正負の分極方向が決定されている。分極反転構造を持つ光機能素子では、高電界を加えることでこのイオンを低温で強制的に移動させることが必要になる。

【0047】一致溶融組成の不定比欠陥が多い場合には、空位を通じてLiイオンは拡散移動しやすいもののLiサイトに入った過剰のTaを移動させることは容易ではないため、分極反転には大きな印加電圧が必要となる。このことから、Ta過剰成分側(Li2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.495～0.50)にある結晶よりも、Ta成分過剰の不定比欠陥を完全に排除したLi成分が過剰な定比組成に近いLiT単結晶(Li2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.500～0.505)が分極反転制御性に優れる。

【0048】本発明は、Li成分が過剰な定比組成に近いLiT単結晶として、キュリー温度が686～695℃の範囲にある結晶は同じ特性を示すことを明らかにした。これは、結晶組成を精度良く評価するには高度に熟練した技術による化学分析が必要で測定時間も長くなる。これに対して、例えば結晶組成に特性が大きく依存する示唆熱分析法によるキュリー温度測定は、結晶組成を簡便に管理、評価する方法で有用である。

【0049】また、光損傷についても過剰な成分のTaが問題を引き起こしていたことが明らかになった。Li成分が過剰な定比組成に近いLiT単結晶(Li2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.500～0.505)に、あるいはキュリー温度が686～695℃の範囲にある種々のLiT単結晶に、光強度が103kW/cm<sup>2</sup>以上の532nmの連続発振緑色レーザーを照射しても、全く光損傷は見られない。

【0050】さらに、従来未解決であったより短波長のレーザー光入射に対しても耐光損傷閾値が向上しており、光強度が103kW/cm<sup>2</sup>の波長407nmの連続発振レーザー照射に対して全く光損傷は見られず、この結晶を基板に用いた光素子も安定に動作できることが明らかになった。

【0051】次に、本発明の光機能素子として用いられるLiT単結晶の製造方法を準備し、Li成分過剰原料としてLi2O3・Ta2O5の原料粉末を準備し、Li成分過剰原料としてLi2O3・Ta2O5の比が0.60：0.40、0.62：0.38、0.64：0.36、0.66：0.34の割合で混合した。また、別に化学口

論比組成原料として、Li2O3：Ta2O5=0.50：0.50の割合で混合した。次に、1ton/cm<sup>2</sup>の静水圧でラバープレス成形し、それぞれの組成比の原料を約1050℃の酸液中で焼結し原料棒を作成した。また、連続供給用粉末原料として混合済みの化学口論比組成の連続供給用原料を約1350℃の大気中で焼結して化学口論比組成原料も作成した。

【0052】次に、原料連続供給型二重増塩法を用いて定比組成に近いLi過剰のLiT単結晶の育成を行った。二重をつぼ内のLi成分過剰組成の融液(例えば、Li2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.60、0.62、0.64、0.66)に種結晶をつけ、引き上げ速度0.5mm/h、結晶回転数20rpmで定比組成に近い、すなわち、不定比欠陥密度を極力抑えた単結晶を得た。不定比欠陥の密度や構造を精密に制御するために、結晶化した成長口に見合った口のLi2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.50の化学口論組成比の連続供給用原料を外側増塩に自動的に供給しながら結晶を育成した。

【0053】ここで、育成に用いた増塩はイリジウムでできており、外側をつぼは、直径125mm高さ70mm、内側をつぼは、直径85mm高さ90mmとした。この場合にも融液組成を均一化させるために、育成に際して増塩を4rpmの速度で種結晶と反対方向に回転させた。育成条件は結晶回転速度を20rpm、引き上げ速度は0.5mm/hで一定とし、育成雰囲気を含む窒素中とした。

【0054】育成のプロセスにおいては、通常の光学用コングルエントLiT単結晶の育成と同じように、光損傷を誘起する一要因と考えられている鉄やクロム等の遷移金属不純物はできるだけ入らないように注意を払った。約1週間の育成により直径約55mm、長さ約70mmの大きなで、クラックのない無色透明のLiT単結晶体を得た。得られたアズグロウン結晶の内部の分域状態は多分域状態であった。

【0055】そこで、ポーリングに先立ち、得られたLiT単結晶のキュリー温度を示唆熱分析法により求めた。予め、定比組成に調合し1500℃で焼結した定比組成の標準焼結試料を準備し、そのキュリー温度は694℃であることを確認した。

【0056】次に、二重をつぼ内のLi成分過剰組成の融液(例えば、Li2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率で0.60、0.62、0.64、0.66)組成から得られたそれぞれのLiT単結晶のキュリー温度を測定した。それぞれの結晶のキュリー温度は686～695℃の範囲にあり、この温度は、これまでに報告されている定比組成に近い組成のLiT単結晶のキュリー温度の675～685℃よりもさらに高温で、しかも、定比組成の標準焼結試料のキュリー温度に近いことがわかった。

【0057】さらに、ここで得られた一本の結晶から切り出した試料のキュリー温度は、試料の切り出し位置に依らず測定誤差内で一定で、結晶組成の均質性は極めて



良いことも確認された。また、育成された結晶のキュリー温度は標準焼結試料のキュリー温度の694℃よりも大幅に高くなることはなかった。

【0 0 5 8】二重つぼ内の融液組成をLi<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)のモル分率で0.60よりも少しずつ、Li過剰にしていくと、得られた結晶のキュリー温度は徐々に低下していく傾向が見られた。このことは、Li単結晶のキュリー温度が完全な定比組成結晶で最大値をとることを意味している。得られた結晶のキュリー温度の最大値695℃が定比組成の標準焼結試料のキュリー温度の694℃より高温度にあるのは、示差熱分析法で求めるキュリー温度の測定誤差によるものと考えられる。これらのことから、育成された結晶は完全な定比組成かあるいはLi成分が定比組成よりも過剰である可能性が考えられる。

【0 0 5 9】そこで、化学分析法により直接組成を分析した。化学分析では組成比の絶対値を精度良く求めることは難しく、Li単結晶の場合Li<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)のモル分率で約0.001~0.005程度の誤差を含んでいる。そこで、定比に近い組成のLi単結晶については非常に慎重に組成を分析した。同一試料について数カ所の異なる分析位置を用いて評価し、その平均値を求めた。その結果、二重つぼ内のLi成分過剰組成の融液（例えば、Li<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)のモル分率で0.60、0.62、0.64、0.66）組成から得られたそれぞれのLi単結晶の場合、Li<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)のモル分率の値は0.500~0.505の範囲にあり、Li成分が過剰な定比組成に極めて近いLi単結晶であることがわかった。

【0 0 6 0】次に、得られたそれぞれの結晶をキュリー温度以上の約750℃に加熱した後、結晶のZ軸方向から約5~10V/cmの電圧を印加し、室温まで冷却することで単一単化した。単一分単化されたLi単結晶から大きさが35mm×35mm×50mmのブロック状試料を切り出し、メカノケミカル研磨により表面研磨を行った。試料の光学的均質性をマッハツエンダー干渉法により評価したところ、マクロな欠陥や光学的に不均一な部分は見られず、試料内の屈折率変化は1×10<sup>-5</sup>以下が得られ、光学的均質性に優れていることが確認された。

【0 0 6 1】このように、Li<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)のモル分率が0.500~0.505の範囲にあるLi成分が過剰な定比組成に近いLi単結晶あるいは前述のキュリー温度が686~695℃の範囲にあるLi単結晶基板は、光学的均質性に優れている。

【0 0 6 2】本発明者らは、前述のTa成分過剰による不定比欠陥温度を抑えた単結晶は、従来の結晶における過剰なTaにより形成される多量の欠陥の存在によって、分極反転に必要な印加電圧と自発分極の関係を示すヒステリシス曲線は非対称的になり、しかも、分極反転には数十kV/mmの高電圧が必要とされるという問題や、結晶内の不均一に分布する欠陥温度が高いような箇所では分極反転がピンニングされやすいために、電圧印加法を用

いても精度よく分極反転することが技術的に困難であるという問題を解決して、光機能素子の高精度な分極反転の形成が図れることを明らかにした。

【0 0 6 3】次に、育成した種々の単結晶から30mm×30mmで厚みが0.5~3.0mmのZカット試料を切り出した。両Z面に電極を形成した後、電圧を印加し、電流値の変化から分極反転電圧を測定した。その結果、図1に示すように、従来の一致溶融組成Li単結晶では分極反転に必要な印加電圧が25kV/mm程度（反転電圧の21kV/mmより数kV/mm程度高い値を加える）必要であるのに対して、定比組成に近づくと2~4kV/mm程度の印加電圧で分極が反転することを確認した。

【0 0 6 4】この結果は、本発明者らが先に報告した結果と一致している。本発明者らは、さらに、Li<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)のモル分率が0.500~0.505の範囲にあるLi成分が過剰な定比組成に近いLi単結晶試料では、分極反転に必要な印加電圧がさらに少なく済み、印加電圧が0.5~1kV/mm程度でも分極反転が形成できる試料も得られた。さらに、自発分極・印加電圧のヒステリシスは、完全な対称性を示し、内部電場は測定誤差内で0kV/mmであった。このため、分極反転のプロセスは極めて可逆的であり、分極反転プロセスの制御性が優れていることも明らかになった。

【0 0 6 5】このように、同じ定比組成に近いLi単結晶であっても、若干のTa過剰成分側（Li<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)のモル分率が0.495~0.50）にある結晶よりも、Ta成分過剰の不定比欠陥を完全に排除したLi<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)のモル分率が0.500~0.505の範囲にあるLi成分が過剰な定比組成に近いLi単結晶において分極反転制御性の大幅な向上が確認できた。

【0 0 6 6】また、本発明者らは、光損傷についても過剰な成分のTaが問題を引き起こしていることに着目した。Li<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)のモル分率が0.500~0.505の範囲にあるLi成分が過剰な定比組成に近いLi単結晶、あるいはキュリー温度が686~695℃の範囲にある種々のLi単結晶に、波長532nmの連続発振緑色光（コヒーレント社製Verdi）および波長407nmの連続発振青紫光（コヒーレント社製Verdi）および波長407nmの連続発振青紫光（コヒーレント社製、クリプトンレーザInova）を入射して光損傷の有無を調べた。

【0 0 6 7】種々の組成の結晶から、約5mm<sup>2</sup>角の立方体試料を切り出し、x、y、z両面を光学研磨し評価用試料を準備した。結晶のy軸、およびx軸方位から上記レーザ光をレンズで絞って光強度を10<sup>-3</sup>~10<sup>3</sup>kW/cm<sup>2</sup>の範囲で強度を少しずつ変えて入射して、結晶を通過したレーザ光のビームプロファイルをフィルタを通してビームプロファイラー（浜松フォトニクス社製）で観察した。レーザの偏光方向は結晶のz軸方向と平行とした。【0 0 6 8】光損傷が起きると結晶のz軸方向にビームが広がり形状がゆがむ（ビームファニング）ので、10分間の照射中にビームファニングが発生して観測され

面の表面電極に、それぞれ電圧を印加し、周期的分極反転領域2を形成した。

【0 0 7 4】用いたLi単結晶は、分極状態は予め非常に均一化されている。結晶に周期状の分極反転を形成する際にも、Li<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)のモル分率が0.500~0.505の範囲にあるLi成分が過剰な定比組成に近いLi単結晶、あるいはキュリー温度が686~695℃の範囲にある種々のLi単結晶においては、結晶の均一性に優れているため、均一な分極反転構造の形成が可能になる。通常のコングルエント組成のLi単結晶では、結晶内に小さな分極反転域（マイクロドメイン）が多数存在するため、微細な分極反転構造を形成する場合、マイクロドメインによる分極反転形状の不均一性が生じる。さらに、本発明のLi単結晶基板においては周期状分極反転構造の短周期のLi単結晶であるという特徴を有する。

【0 0 7 5】従来のコングルエント組成LiN結晶では、分極反転に必要な印加電圧が25kV/mm程度（反転電圧の21kV/mmより数kV/mm程度高い値を加える）と非常に大きいため、絶縁破壊を避けるため電極間隔を0.5mm以下に低減する必要がある。さらに、電極周辺部での電界の発生によりマイクロドメインを介して分極反転部が電極周辺部に拡大する傾向があり、短周期の分極反転構造を形成するのが難しかった。短周期でも3μm程度の反転構造を形成するのが難しかった。

【0 0 7 6】これに対し、上述の方法で作成したLi<sub>2</sub>O/(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Li<sub>2</sub>O)のモル分率が0.500~0.505の範囲にあるLi成分が過剰な定比組成に近いLi単結晶は、反転に必要な印加電界が0.5~2kV/mm程度と従来の1/12~1/25以下となり、バルク素子としての基板厚みも拡大できた。【0 0 7 7】以上のように、上述の方法で作成したLi単結晶は、結晶内の分極構造が非常に均一であり、マイクロドメインが非常に少ないため、電極周辺部への分極反転の拡大が防止でき、従来は約3μmを越えていたが、本発明では2μm以下の短周期分極反転構造の形成も容易にできることがわかった。

【0 0 7 8】分極反転格子を形成した後、結晶を取り外し、側面となる結晶のY面を研磨、フッ酸・硝酸の混合液でエッチングして、分極の反転の様子を調べた。周期分極反転幅はおよびその分極の形は印加電圧のパルス幅や電流を最適化することで、試料全体にわたリ周期分極の分極反転幅比を理想的な1:1に精度よく作成することができていることが確認された。

【0 0 7 9】図3に示したOPM-SHG素子では、従来問題とされていた分極幅が横方向に広がることも押さえられていた。また、この周期分極反転構造の形成は厚み0.5mmの試料のみならず、より厚い他の試料についても同様に高精度に形成されており、これらの厚い試料は、例えば、内部共振器型の波長変換素子として最適であると考えられる。次に、ウエハを切り出して端面研磨した試料を作成した。

【0080】高効率な波長変換のために、OPW-SHG素子は基本波となるレーザと共振器内に挿入するか、あるいは光波導路を形成して基本波の半導体レーザを閉じ込める方式とし、これによって、素子長10mmの試料で約50%の波長効率で安定したSHG出力の発生を確認した。OPW-SHGデバイスの特性的評価は、基本波として、波長可変高出力Ti:サファイヤレーザ（波長850nm）4が用いられた。レンズ5を用いて光結合を行った。定比しT結晶はコンダクタメント組成しT結晶に比べ1.2倍以上の非線形光学定数を有し、基板の非線形光学定数が向上したため高効率の光波長変換素子が形成できた。

【0081】さらに、耐光損傷強度の大幅な向上と安定性、再現性も確認された。従来のTa成分過剰のしT単結晶を利用した場合、数10μm以上の青色光（波長：400nm帯）を出力すると、光損傷による出力の不安定性が生じていた。すなわち、従来の一致熔融組成単結晶を基板として用いたOPW-SHG素子では、この光損傷のために高出力を発生した場合に、ときおりSHG光出力が瞬間とともに低下する現象は見られた。

【0082】これに対し、上述の方法で作成したLi2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.500～0.505の範囲にあるしi成分が過剰な定比組成に近いしT単結晶を用いることで50nm以上の青色光に対しても、安定な出力が得られるようになった。特に、波長が415nm以下のSHG光に対して、耐光損傷強度の向上は顕著に現れた。

【0083】この理由としては、まず1つめに、本発明の組成のしT結晶では、不定比欠陥濃度が従来の一致熔融組成結晶に比べて遥かに小さいため、フォトリソが微乱を受けにくく移動度が大いいために、フォトリソダクティビティが高いことである。フォトリソダクティビティが低ければ、光損傷の起因となるフォトリソの局在は打ち消され、光損傷は発生しにくくなると考えられる。

【0.084】2つめは、Ta過剰成分を含まないLi2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.50より大きくi成分過剰なタンタル酸リチウム単結晶では、Liイオンサイトを置換する過剰なTaイオンが存在しないため、還元された状態でも光損傷の原因となるポラロンは誘起されないためであると考えられる。

【0085】3つめは、本発明の分極反転素子では分極反転幅が数ミクロンと小さく、かつ、その比が完全な1：1に形成されているために、たとえ、材料の光損傷が多少存在したとしてもz軸方向に異方性を持つ光損傷が隣り合う分極間で相殺されるということである。

【0086】4つめは、定比組成結晶では不定比欠陥濃度が小さいことから、光散乱因子やストリエーションなどのマクロな結晶欠陥がほとんど含まれず、結晶の光吸収が非常に小さいことである。

【0087】特に、高出力のSHG素子では、基本波や高調波による光吸収の増加から熱レンズ効果による光損傷

も発生する可能性があるが、結晶の完全性が高く、光吸収の小さい定比組成しT単結晶ではこれらの問題も解決されると理解される。また、ここでは、850nmの近赤外光の基本波に対して青色光を発生するOPW-SHG素子を作成した実施例に付いて詳しく述べたが、本発明によれば、基本波がこの二つの波長に限ることはなく、しT単結晶が透明で、かつ位相整合が可能である波長域に関して適用することが可能である。

【0088】さらに、本発明のしT単結晶の分極構造を周期的に反転させ、可視から近赤外域の波長を持った入射レーザの波長を短波長化あるいは長波長化させる光機能素子は、第二高調波発生素子に限らず、光パラメトリック発振器素子など、リモートセンシング、ガス検知をはじめとする各種の応用分野での適用が可能である。

【0089】実施例2

次に、上述の方法で作成したLi2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.500～0.505の範囲にあるしi成分が過剰な定比組成に近いしT単結晶に、レンズやプリズム状の分極反転構造を作製し電気光学効果を利用した偏向素子や、シリンドリカルレンズ、ビームスキャナ、スイッチなどの光素子を製作した。

【0090】図4は、周期的分極反転を形成した波長変換素子8とレンズ9、10やプリズム状11の分極反転構造12を重複したi成分過剰しT単結晶基板6を用いた光素子の構成図である。直径2インチ、厚み0.2～2.0mm、両面研磨されたz-カットのi成分過剰しT単結晶を準備し、両z面に厚さ約0.2ミクロンのAl電極をスパッタリングにより形成し、リングラフを用いて、レンズやプリズム状パターンを形成した。その後、+z面にパルス状の電圧を約0.5～2.0kV/mm印加し分極を反転させた。

【0091】さらに、熱処理を施し、分極反転に際して導入されるといわれている屈折率の不均一性を解消させた。さらに、結晶の端面を鏡面研磨仕上げを行い、レーザ光の入射面とした。試作した分極反転構造による屈折率の反転を形成したしT単結晶の電気光学効果を利用した光素子の性能は、レンズやプリズム状の分極反転構造の設計や分極反転構造の作製プロセスの精度、および材料の持つ電気光学定数の大きさで決定された。ここで試作したレンズやプリズム状パターンの分極反転構造で、特筆すべきことは、分極反転性電界が低く、かつ分極反転性の制御が非常に容易であることから良好な素子特性が得られたことである。

【0092】従来の一致熔融組成のしT結晶では分極反転に大きな印加電圧が必要なために分極反転構造の制御が困難であった。また定比組成に近くTa成分過剰のしT結晶に少量のMgOを添加した単結晶では反転周期が短くなり、反転構造が復雑になると、精度の良いレンズやプリズム状の分極反転構造の作製は困難だった。

【0093】これに対し、上述の方法で作成したLi2O /

【0099】

【発明の効果】以上詳しく述べたように、本発明によれば、結晶基板にLi過剰のストイキオメトリ組成に近いLi2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.500～0.505であるタンタル酸リチウム単結晶を用いることで、分極反転制御性に優れた素子が実現できるため、光機能素子特性の大幅な向上が期待できる。

【0100】さらに、結晶基板にLi過剰のストイキオメトリ組成に近いLi2O/(Ta2O5+Li2O)のモル分率が0.500～0.505であるタンタル酸リチウム単結晶を用いることで、耐光損傷性に優れ、光強度103kW/cm<sup>2</sup>以上の波長407nmの連続発振レーザ照射に対して安定に動作させることができるため、優れた性能の光機能素子を提供することができ、これにより、本発明は、レーザ光を利用した光情報処理、光加工技術、光化学反応技術、光計測制御等々の分野での光機能素子の実用化を促進させる大きな効果をもたらす。

【図面の簡単な説明】

【図1】しT単結晶の組成と分極反転特性の関係を示したグラフ。

【図2】しT単結晶の組成と光損傷閾値関係を示したグラフ。

【図3】本発明の一実施例の光波長変換素子を示す概念図。

【図4】分極反転した波長変換素子、レンズ、プリズムを重複した光素子を示す概念図。

【図5】しT単結晶の微少分極反転部を用いた光記憶素子の作製方法を示す概念図。

【符号の説明】

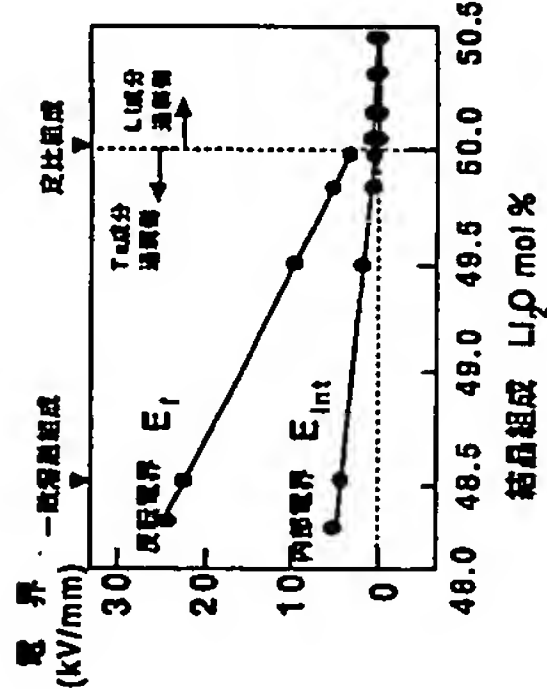
- 1 i成分過剰しT単結晶基板
- 2 分極反転領域
- 3 周期的分極反転幅
- 4 波長可変レーザ
- 5 レンズ
- 6 i成分過剰しT単結晶基板
- 7 半導体レーザ
- 8 周期的分極反転領域
- 9 凸レンズ
- 10 凹レンズ
- 11 プリズム
- 12 分極反転領域
- 13 出射レーザ
- 14 i成分過剰しT単結晶基板
- 15 電極
- 16 チップ
- 17 微少分極反転領域
- 18 レーザ
- 19 受光素子
- 20 ロックインアンプ



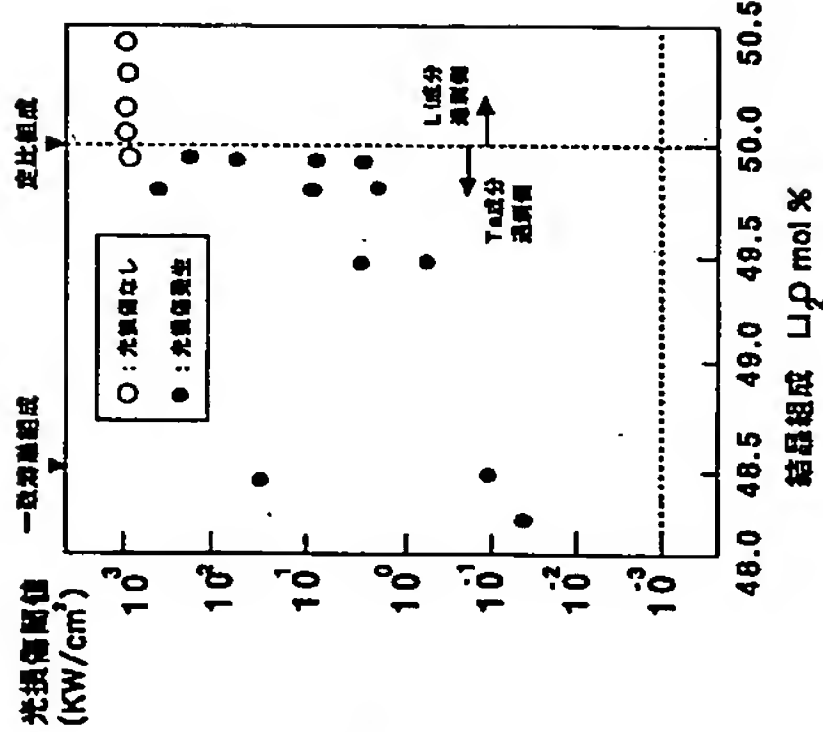
フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F 1	7-コード (参考)
G 0 2 F 1/39		G 0 2 F 1/39	
(72) 発明者 古川 保典	(72) 発明者 竹川 俊二		
茨城県つくば市並木1丁目1番 科学技術庁無機材質研究所内	茨城県つくば市並木1丁目1番 科学技術庁無機材質研究所内		
(72) 発明者 北村 健二	Fターム(参考) 2H079 AA02 CA05 DA03 HA12 KA20 2K002 AB06 AB12 BA01 CA03 EA13 FA27 GA04 GA05 GA07 HA02 HA20		
茨城県つくば市並木1丁目1番 科学技術庁無機材質研究所内			

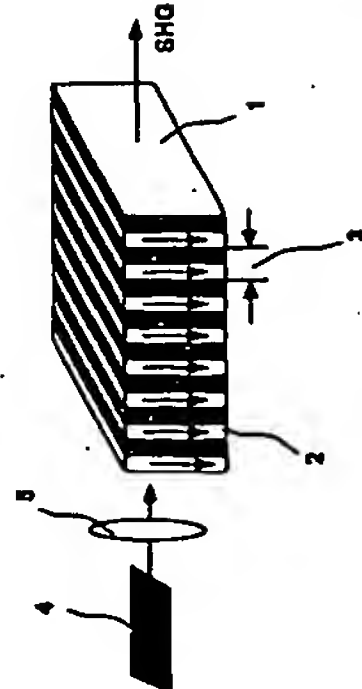
【図1】



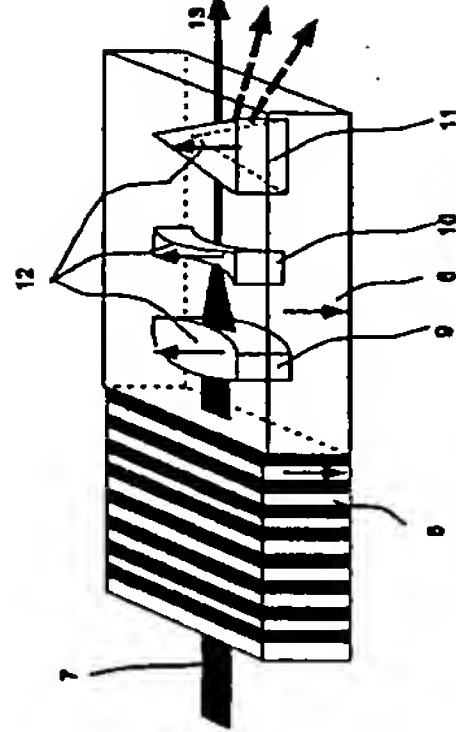
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

